

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2019年4月11日(11.04.2019)



(10) 国際公開番号

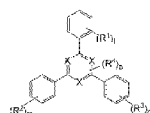
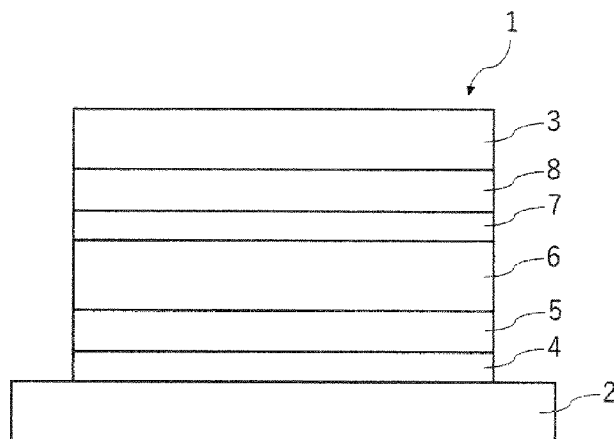
WO 2019/069780 A1

- (51) 国際特許分類:
C09K 11/06 (2006.01) *H05B 33/14* (2006.01)
H01L 51/50 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2018/035895
- (22) 国際出願日: 2018年9月27日(27.09.2018)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2017-194107 2017年10月4日(04.10.2017) JP
- (71) 出願人: D I C 株式会社(DIC CORPORATION)
[JP/JP]; 〒1748520 東京都板橋区坂下三丁目3番58号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 鶴田 徹(TSURUTA Toru); 〒2858668 千葉県佐倉市坂戸631番地 D I C 株式会社 総合研究所内 Chiba (JP). 秋山 英也(AKIYAMA Hidenari); 〒2858668 千葉県佐倉市坂戸631番地 D I C 株式会社 総合研究所内 Chiba (JP).
- (74) 代理人: 小川 眞治(OGAWA Shinji); 〒1038233 東京都中央区日本橋三丁目7番20号 D I C 株式会社内 Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH,

(54) Title: INK AND LIGHT-EMITTING ELEMENT

(54) 発明の名称: インクおよび発光素子

[図1]



(57) Abstract: Provided are an ink, which is capable of forming a light-emitting layer with high light-emitting efficiency, and a light-emitting element with high light-emitting efficiency. The ink according to the present invention is characterised by containing: light-emitting semiconductor nanocrystals; a dispersion medium for dispersing the semiconductor nanocrystals; and a charge transport material shown in general formula (1). Formula 1 [wherein X represents a nitrogen atom or CR⁵, R¹-R⁵ independently represent a group including at least one of a

KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY,
MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ,
NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT,
QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL,
SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類：

一 国際調査報告（条約第21条(3)）

hydrogen atom, an alkyl group, an alkoxy group, an aryl group, a heteroaryl group, an aryloxy group and a heteroaryloxy group, R^1 - R^3 may independently form a ring structure together with a benzene ring to which the same is bonded, l, m and n independently represent an integer from 0 to 5, and o represents an integer from 0 to 3.]

(57) 要約：発光効率の高い発光層を形成し得るインク、および発光効率の高い発光素子を提供する。本発明のインクは、発光性を有する半導体ナノ結晶と、該半導体ナノ結晶を分散する分散媒と、下記一般式で示される電荷輸送材料とを含有することを特徴とする。化1 [式中、Xは、窒素原子またはC R^5 を表し、 $R^1 \sim R^5$ は、それぞれ独立して水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、ヘテロアリール基、アリールオキシ基、ヘテロアリールオキシ基のうちの少なくとも1つを含む基を表し、 $R^1 \sim R^3$ は、それぞれ独立して、それが結合するベンゼン環とともに環構造を形成してもよく、l、mおよびnは、それぞれ独立して0～5の整数を表し、oは、0～3の整数を表す。]

明 細 書

発明の名称： インクおよび発光素子

技術分野

[0001] 本発明は、インクおよび発光素子に関する。

背景技術

[0002] LEDや有機EL素子などの電界発光を利用した素子は、各種表示装置等の光源として広く利用されている。近年では、発光材料に量子ドットを用いた発光素子が注目されている。量子ドットから得られる発光は、有機EL素子よりスペクトル幅が小さく、色域が広がるため、色再現性に優れる。また、量子ドット（半導体ナノ結晶）の表面は、一般に、保護材料（分散剤）で保護されている（例えば、特許文献1参照）。

[0003] 特許文献1では、保護材料として、トリフェニルアミン誘導体やカルバゾール誘導体に極性基を導入した化合物が用いられている。しかしながら、それらの骨格は、電荷輸送性（特に、電子輸送性）が低いため、発光層（発光素子）の発光効率を十分に高めることができない。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2009-99544号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 本発明の目的は、発光効率の高い発光層を形成し得るインク、および発光効率の高い発光素子を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0006] このような目的は、下記の（１）～（４）の本発明により達成される。

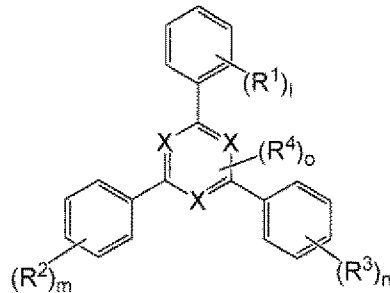
（１） 発光性を有する半導体ナノ結晶と、

該半導体ナノ結晶を分散する分散媒と、

下記一般式で示される電荷輸送材料とを含有することを特徴とするインク

。

[0007] [化1]



[式中、Xは、窒素原子またはC R⁵を表し、R¹～R⁵は、それぞれ独立して水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、ヘテロアリール基、アリールオキシ基、ヘテロアリールオキシ基のうちの少なくとも1つを含む基を表し、R¹～R³は、それぞれ独立して、それが結合するベンゼン環とともに環構造を形成してもよく、l、mおよびnは、それぞれ独立して0～5の整数を表し、oは、0～3の整数を表す。]

[0008] (2) R¹～R³のうちの少なくとも1つは、カルバゾール構造を含むか、またはそれが結合するベンゼン環とともにカルバゾール構造を形成している上記(1)に記載のインク。

[0009] (3) 当該インク中に含まれる前記電荷輸送材料の量は、0.1～50質量%である上記(1)または(2)に記載のインク。

[0010] (4) 一対の電極と、

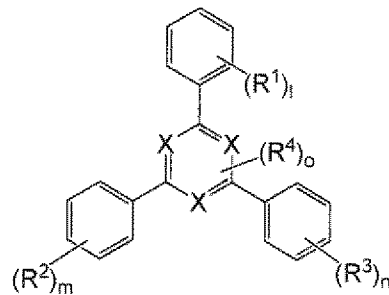
該一対の電極間に設けられた発光層と、

該発光層と、前記一対の電極の少なくとも一方の電極との間に設けられた電荷輸送層とを備え、

前記発光層は、発光性を有する半導体ナノ結晶と、下記一般式で示される電荷輸送材料とを含有することを特徴とする発光素子。

[0011]

[化2]



[式中、Xは、窒素原子またはC R⁵を表し、R¹～R⁵は、それぞれ独立して水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、ヘテロアリール基、アリールオキシ基、ヘテロアリールオキシ基のうちの少なくとも1つを含む基を表し、R¹～R³は、それぞれ独立して、それが結合するベンゼン環とともに環構造を形成してもよく、i、mおよびnは、それぞれ独立して0～5の整数を表し、oは、0～3の整数を表す。]

発明の効果

[0012] 本発明によれば、電荷輸送性（特に、電子輸送性）に優れる電荷輸送材料を用いることにより、発光効率の高い発光層および発光素子が得られる。

図面の簡単な説明

[0013] [図1]本発明の発光素子の一実施形態を示す断面図である。

発明を実施するための形態

[0014] 以下、本発明のインクおよび発光素子について、添付図面に示す好適実施形態に基づいて詳細に説明する。

<インク>

本発明のインクは、発光性を有する半導体ナノ結晶と、この半導体ナノ結晶を分散する分散媒と、特定の構造を有する電荷輸送材料とを含有する。

なお、本発明のインクは、必要に応じて、例えば、界面活性剤等を含有してもよい。

[0015] <<半導体ナノ結晶>>

半導体ナノ結晶（以下、単に「ナノ結晶」と言うこともある。）は、励起

光を吸収して蛍光または燐光を発光するナノサイズの結晶体（ナノ結晶粒子）であり、例えば、透過型電子顕微鏡または走査型電子顕微鏡によって測定される最大粒子径が100nm以下である結晶体である。

ナノ結晶は、例えば、所定の波長の光エネルギーや電気エネルギーにより励起され、蛍光または燐光を発することができる。

[0016] ナノ結晶は、605～665nmの波長範囲に発光ピークを有する光（赤色光）を発する赤色発光性の結晶であってよく、500～560nmの波長範囲に発光ピークを有する光（緑色光）を発する緑色発光性の結晶であってよく、420～480nmの波長範囲に発光ピークを有する光（青色光）を発する青色発光性の結晶であってもよい。また、一実施形態において、インクは、これらのナノ結晶のうちの少なくとも1種を含むことが好ましい。

なお、ナノ結晶の発光ピークの波長は、例えば、紫外可視分光光度計を用いて測定される蛍光スペクトルまたは燐光スペクトルにおいて確認することができる。

[0017] 赤色発光性のナノ結晶は、665nm以下、663nm以下、660nm以下、658nm以下、655nm以下、653nm以下、651nm以下、650nm以下、647nm以下、645nm以下、643nm以下、640nm以下、637nm以下、635nm以下、632nm以下または630nm以下の波長範囲に発光ピークを有することが好ましく、628nm以上、625nm以上、623nm以上、620nm以上、615nm以上、610nm以上、607nm以上または605nm以上の波長範囲に発光ピークを有することが好ましい。

これらの上限値および下限値は、任意に組み合わせることができる。なお、以下の同様の記載においても、個別に記載した上限値および下限値は任意に組み合わせ可能である。

[0018] 緑色発光性のナノ結晶は、560nm以下、557nm以下、555nm以下、550nm以下、547nm以下、545nm以下、543nm以下、540nm以下、537nm以下、535nm以下、532nm以下また

は530nm以下の波長範囲に発光ピークを有することが好ましく、528nm以上、525nm以上、523nm以上、520nm以上、515nm以上、510nm以上、507nm以上、505nm以上、503nm以上または500nm以上の波長範囲に発光ピークを有することが好ましい。

[0019] 青色発光性のナノ結晶は、480nm以下、477nm以下、475nm以下、470nm以下、467nm以下、465nm以下、463nm以下、460nm以下、457nm以下、455nm以下、452nm以下または450nm以下の波長範囲に発光ピークを有することが好ましく、450nm以上、445nm以上、440nm以上、435nm以上、430nm以上、428nm以上、425nm以上、422nm以上または420nm以上の波長範囲に発光ピークを有することが好ましい。

[0020] ナノ結晶が発する光の波長（発光色）は、井戸型ポテンシャルモデルのシュレディンガー波動方程式の解によれば、ナノ結晶のサイズ（例えば、粒子径）に依存するが、ナノ結晶が有するエネルギーギャップにも依存する。そのため、構成材料およびサイズを変更することにより、ナノ結晶の発光色を選択（調節）することができる。

[0021] ナノ結晶は、半導体材料で構成されていればよく、各種構造とすることができる。例えば、ナノ結晶は、第1の半導体材料で構成されるコアのみから構成されてもよく、第1の半導体材料で構成されるコアと、このコアの少なくとも一部を被覆し、第1の半導体材料と異なる第2の半導体材料で構成されるシェルとを有する構成でもよい。換言すれば、ナノ結晶の構造は、コアのみからなる構造（コア構造）であってよく、コアとシェルとからなる構造（コア／シェル構造）であってもよい。

[0022] また、ナノ結晶は、第2の半導体材料で構成されるシェル（第1のシェル）の他に、このシェルの少なくとも一部を被覆し、第1および第2の半導体材料と異なる第3の半導体材料で構成されるシェル（第2のシェル）をさらに有していてもよい。換言すれば、ナノ結晶の構造は、コアと第1のシェルと第2のシェルとからなる構造（コア／シェル／シェル構造）であってもよ

い。

さらに、コアおよびシェルのそれぞれは、2種以上の半導体材料を含む混晶（例えば、CdSe + CdS、CdS + ZnS等）で構成されてもよい。

[0023] ナノ結晶は、II-V族半導体、III-V族半導体、I-III-V族半導体、IV族半導体およびI-III-IV-V族半導体からなる群より選択される少なくとも1種の半導体材料で構成されることが好ましい。

[0024] 具体的な半導体材料としては、例えば、CdS、CdSe、CdTe、ZnS、ZnSe、ZnTe、ZnO、HgS、HgSe、HgTe、CdSeS、CdSeTe、CdSTe、ZnSeS、ZnSeTe、ZnSTe、HgSeS、HgSeTe、HgSTe、CdZnS、CdZnSe、CdZnTe、CdHgS、CdHgSe、CdHgTe、HgZnS、HgZnSe、CdHgZnTe、CdZnSeS、CdZnSeTe、CdZnSTe、CdHgSeS、CdHgSeTe、CdHgSTe、HgZnSeS、HgZnSeTe、HgZnSTe、GaN、GaP、GaAs、GaSb、AlN、AlP、AlAs、AlSb、InN、InP、InAs、InSb、GaN_P、GaNA_s、GaNSb、GaPA_s、GaPSb、AlNP、AlNA_s、AlNSb、AlPA_s、AlPSb、InNP、InNA_s、InNSb、InPA_s、InPSb、GaAlNP、GaAlNA_s、GaAlNSb、GaAlPA_s、GaAlPSb、GaInNP、GaInNA_s、GaInNSb、GaInPA_s、GaInPSb、InAlNP、InAlNA_s、InAlNSb、InAlPA_s、InAlPSb；SnS、SnSe、SnTe、PbS、PbSe、PbTe、SnSeS、SnSeTe、SnSTe、PbSeS、PbSeTe、PbSTe、SnPbS、SnPbSe、SnPbTe、SnPbSSe、SnPbSeTe、SnPbSTe、Si、Ge、SiC、SiGe、AgInSe₂、CuGaSe₂、CuInS₂、CuGaS₂、CuInSe₂、AgInS₂、AgGaSe₂、AgGaS₂およびC等が挙げられる。

[0025] 半導体材料は、CdS、CdSe、CdTe、ZnS、ZnSe、ZnT

e、ZnO、HgS、HgSe、HgTe、InP、InAs、InSb、GaP、GaAs、GaSb、AgInS₂、AgInSe₂、AgInTe₂、AgGaS₂、AgGaSe₂、AgGaTe₂、CuInS₂、CuInSe₂、CuInTe₂、CuGaS₂、CuGaSe₂、CuGaTe₂、Si、C、GeおよびCu₂ZnSnS₄からなる群より選択される少なくとも1種を含むことが好ましい。

これらの半導体材料で構成されるナノ結晶は、発光スペクトルの制御が容易であり、信頼性を確保しつつ、生産コストを低減し、量産性を向上させることができる。

[0026] 赤色発光性のナノ結晶としては、例えば、CdSeのナノ結晶；CdSeのロッド状のナノ結晶；CdSのシェルとCdSeのコアとを備えるロッド状のナノ結晶；CdSのシェルとZnSeのコアとを備えるロッド状のナノ結晶；CdSのシェルとCdSeのコアとを備えるナノ結晶；CdSのシェルとZnSeのコアとを備えるナノ結晶；ZnSのシェルとInPのコアとを備えるナノ結晶；ZnSのシェルとCdSeのコアとを備えるナノ結晶；CdSeとZnSとの混晶のナノ結晶；CdSeとZnSとの混晶のロッド状のナノ結晶；InPのナノ結晶；InPのロッド状のナノ結晶；CdSeとCdSとの混晶のナノ結晶；CdSeとCdSとの混晶のロッド状のナノ結晶；ZnSeとCdSとの混晶のナノ結晶；ZnSeとCdSとの混晶のロッド状のナノ結晶等が挙げられる。

[0027] 緑色発光性のナノ結晶としては、例えば、CdSeのナノ結晶；CdSeのロッド状のナノ結晶；ZnSのシェルとInPのコアとを備えるナノ結晶；ZnSのシェルとCdSeのコアとを備えるナノ結晶；CdSeとZnSとの混晶のナノ結晶；CdSeとZnSとの混晶のロッド状のナノ結晶等が挙げられる。

[0028] 青色発光性のナノ結晶としては、例えば、ZnSeのナノ結晶；ZnSeのロッド状のナノ結晶；ZnSのナノ結晶；ZnSのロッド状のナノ結晶；ZnSeのシェルとZnSのコアとを備えるナノ結晶；ZnSeのシェルと

ZnSのコアとを備えるロッド状のナノ結晶；CdSのナノ結晶；CdSのロッド状のナノ結晶等が挙げられる。

[0029] なお、ナノ結晶は、同一の化学組成であっても、それ自体の平均粒子径を設計することにより、ナノ結晶から発光させるべき色を赤色にも緑色にも変更することができる。

また、ナノ結晶は、それ自体として、人体等に対する悪影響が極力低いことが好ましい。したがって、カドミウム、セレン等が極力含まれないナノ結晶を選択して単独で用いるか、上記元素（カドミウム、セレン等）を含有するナノ結晶を用いる場合には、上記元素が極力少なくなるようにその他のナノ結晶と組み合わせて用いることが好ましい。

[0030] ナノ結晶の形状は、特に限定されず、任意の幾何学的形状であってもよく任意の不規則な形状であってもよい。ナノ結晶の形状としては、例えば、球状、正四面体状、楕円体状、角錐形状、ディスク状、枝状、網状、ロッド状等が挙げられる。しかしながら、ナノ結晶の形状としては、方向性の少ない形状（例えば、球状、正四面体状等）が好ましい。かかる形状のナノ結晶を用いることにより、インクの均一性および流動性をより高めることができる。

[0031] ナノ結晶の平均粒子径（体積平均径）は、40nm以下であることが好ましく、30nm以下であることがより好ましく、20nm以下であることがさらに好ましい。かかる平均粒子径を有するナノ結晶は、所望の波長の光を発し易いことから好ましい。

また、ナノ結晶の平均粒子径（体積平均径）は、1nm以上であることが好ましく、1.5nm以上であることがより好ましく、2nm以上であることがさらに好ましい。かかる平均粒子径を有するナノ結晶は、所望の波長の光を発し易いのみならず、インクへの分散性および保存安定性を向上させ得ることからも好ましい。

なお、ナノ結晶の平均粒子径（体積平均径）は、透過型電子顕微鏡または走査型電子顕微鏡により測定し、体積平均径を算出することにより得られる

。

[0032] ところで、ナノ結晶は、配位サイトとなりうる表面原子を有するため、高い反応性を有している。ナノ結晶は、このような高い反応性を有することや、一般の顔料に比べ大きい表面積を有することから、凝集を起こし易い。

ナノ結晶は、量子サイズ効果によって発光を生じる。このため、ナノ結晶は、凝集すると消光現象が生じ、蛍光量子収率の低下を招き、輝度および色再現性が低下する。すなわち、本発明のようなナノ結晶を分散媒に分散してなるインクは、有機発光材料を溶媒に溶解してなるインクと異なり、凝集による発光特性の低下を生じ易い。このため、本発明のインクでは、ナノ結晶の分散安定性を確保する観点からの調製が重要となる。

[0033] このようなことから、一実施形態では、ナノ結晶の表面に分散媒と相溶性のある分散剤（有機リガンド）が担持（保持）されて、換言すれば、ナノ結晶の表面が分散剤によって不活性化されていてもよい。この分散剤の存在により、ナノ結晶のインク中での分散安定性を向上させることができる。

なお、この場合、分散剤は、ナノ結晶の表面に、例えば、共有結合、配位結合、イオン結合、水素結合、ファンデルワールス結合等により担持されている。本明細書中において、「担持」とは、分散剤がナノ結晶の表面に吸着、付着または結合された状態を総称する用語である。また、分散剤は、ナノ結晶の表面から脱離することができ、ナノ結晶による担持とナノ結晶からの脱離とが平衡状態となり、これらを繰り返すことができる。

[0034] 分散剤は、ナノ結晶のインク中での分散安定性を向上させ得る化合物であれば、特に限定されない。分散剤は、低分子分散剤と高分子分散剤とに分類される。本明細書中において、「低分子」とは、重量平均分子量（Mw）が5,000以下の分子を意味し、「高分子」とは、重量平均分子量（Mw）が5,000超の分子を意味する。

なお、本明細書中において、「重量平均分子量（Mw）」は、ポリスチレンを標準物質としたゲル浸透クロマトグラフィ（GPC）を用いて測定された値を採用するものとする。

[0035] 低分子分散剤としては、例えば、オレイン酸；リン酸トリエチル、T O P（トリオクチルフォスフィン）、T O P O（トリオクチルフォスフィンオキサイド）、ヘキシルホスホン酸（H P A）、テトラデシルホスホン酸（T D P A）、オクチルホスフィン酸（O P A）のようなリン原子含有化合物；オレイルアミン、オクチルアミン、トリオクチルアミン、ヘキサデシルアミンのような窒素原子含有化合物；1-デカンチオール、オクタンチオール、ドデカンチオール、アミルスルフィドのような硫黄原子含有化合物等が挙げられる。

[0036] 高分子分散剤としては、例えば、ナノ結晶の表面に担持し得る官能基を有する高分子化合物を用いることができる。

このような官能基としては、1級アミノ基、2級アミノ基、3級アミノ基、リン酸基、リン酸エステル基、ホスホン酸基、ホスホン酸エステル基、ホスフィン酸基、ホスフィン酸エステル基、チオール基、チオエーテル基、スルホン酸基、スルホン酸エステル基、カルボン酸基、カルボン酸エステル基、ヒドロキシル基、エーテル基、イミダゾリル基、トリアジニル基、ピロリドニル基、イソシアヌル酸基、ハウ酸エステル基、ボロン酸基等が挙げられる。

[0037] これらの中でも、複数の官能基を組み合わせ、ナノ結晶への担持能力を高めた高分子化合物を合成し易い点から、1級アミノ基、2級アミノ基、3級アミノ基、カルボン酸エステル基、ヒドロキシル基、エーテル基が、単独であっても十分なナノ結晶への担持能力を有する点から、リン酸基、リン酸エステル基、ホスホン酸基、ホスホン酸エステル基、カルボン酸基が好ましい。

さらに、インク中で適切にナノ結晶への高い担持能力を有する点から、1級アミノ基、2級アミノ基、3級アミノ基、リン酸基、ホスホン酸基、カルボン酸基がより好ましい。

[0038] 1級アミノ基を有する高分子分散剤としては、例えば、ポリアルキレングリコールアミン、ポリエステルアミン、ウレタン変性ポリエステルアミン、

ポリアルキレングリコールジアミン、ポリエステルジアミン、ウレタン変性ポリエステルジアミンのような直鎖型アミン、（メタ）アクリル系重合体の側鎖にアミノ基を有する櫛型ポリアミン等が挙げられる。

2級アミノ基を有する高分子分散剤としては、例えば、多数の2級アミノ基を有する直鎖型ポリエチレンジアミン骨格を含む主鎖と、ポリエステル、アクリル樹脂、ポリウレタン等の側鎖とを有する櫛型ブロックコポリマー等が挙げられる。

[0039] 3級アミノ基を有する高分子分散剤としては、例えば、トリ（ポリアルキレングリコール）アミンのような星型アミン等が挙げられる。

また、1級アミノ基、2級アミノ基および3級アミノ基を有する高分子分散剤としては、例えば、特開2008-037884号公報、特開2008-037949号公報、特開2008-03818号公報、特開2010-007124号公報に記載された直鎖型または多分岐型ポリエチレンジアミンブロックとポリアルキレングリコールブロックとを有する高分子化合物等が挙げられる。

[0040] リン酸基を有する高分子分散剤としては、例えば、ポリアルキレングリコールモノリン酸エステル、ポリアルキレングリコールモノアルキルエーテルモノリン酸エステル、パーフルオロアルキルポリオキシアルキレンリン酸エステル、パーフルオロアルキルスルホンアミドポリオキシアルキレンリン酸エステル、アシッドホスホキシエチルモノ（メタ）アクリレート、アシッドホスホキシプロピルモノ（メタ）アクリレート、アシッドホスホキシポリオキシアルキレングリコールモノ（メタ）アクリレートのようなモノマーから得られるホモポリマーまたはこのモノマーとその他のコモノマーとから得られるコポリマー；特許4697356号公報に記載された方法で得られるリン酸基を有する（メタ）アクリル重合体等が挙げられる。

なお、リン酸基を有する高分子分散剤は、アルカリ金属水酸化物やアルカリ土類金属水酸化物を反応させることで塩を形成させ、pHを調整することも可能である。

[0041] ホスホン酸基を有する高分子分散剤としては、例えば、ポリアルキレングリコールモノアルキルホスホン酸エステル、ポリアルキレングリコールモノアルキルエーテルモノアルキルホスホン酸エステル、パーフルオロアルキルポリオキシアルキレンアルキルホスホン酸エステル、パーフルオロアルキルスルホンアミドポリオキシアルキレンアルキルホスホン酸エステル、ポリエチレンホスホン酸；ビニルホスホン酸、（メタ）アクリロイルオキシエチルホスホン酸、（メタ）アクリロイルオキシプロピルホスホン酸、（メタ）アクリロイルオキシポリオキシアルキレングリコールホスホン酸のようなモノマーから得られるホモポリマーまたはこのモノマーとその他のコモノマーとから得られるコポリマー等が挙げられる。

なお、ホスホン酸基を有する高分子分散剤は、アルカリ金属水酸化物やアルカリ土類金属水酸化物を反応させることで塩を形成させ、pHを調整することも可能である。

[0042] ホスフィン酸基を有する高分子分散剤としては、例えば、ポリアルキレングリコールジアルキルホスフィン酸エステル、パーフルオロアルキルポリオキシアルキレンジアルキルホスフィン酸エステル、パーフルオロアルキルスルホンアミドポリオキシアルキレンジアルキルホスフィン酸エステル、ポリエチレンホスフィン酸；ビニルホスフィン酸、（メタ）アクリロイルオキシジアルキルホスフィン酸、（メタ）アクリロイルオキシポリオキシアルキレングリコールジアルキルホスフィン酸のようなモノマーから得られるホモポリマーまたはこのモノマーとその他のコモノマーとから得られるコポリマー等が挙げられる。なお、ホスフィン酸基を有する高分子分散剤は、アルカリ金属水酸化物やアルカリ土類金属水酸化物を反応させることで塩を形成させ、pHを調整することも可能である。

[0043] チオール基を有する高分子分散剤としては、例えば、ポリビニルチオール、ポリアルキレングリコールエチレンチオール等が挙げられる。

チオエーテル基を有する高分子分散剤としては、例えば、特開2013-60637号公報に記載されたメルカプトプロピオン酸とグリシジル変性ポ

リアルキレングリコールとを反応させて得られるポリリアルキレングリコールチオエーテル等が挙げられる。

[0044] スルホン酸基を有する高分子分散剤としては、例えば、ポリリアルキレングリコールモノアルキルスルホン酸エステル、ポリリアルキレングリコールモノアルキルエーテルモノアルキルスルホン酸エステル、パーフルオロアルキルポリオキシアルキレンアルキルスルホン酸エステル、パーフルオロアルキルスルホンアミドポリオキシアルキレンアルキルスルホン酸エステル、ポリエチレンスルホン酸；ビニルスルホン酸、（メタ）アクリロイルオキシアルキルスルホン酸、（メタ）アクリロイルオキシポリオキシアルキレングリコールスルホン酸、ポリスチレンスルホン酸のようなモノマーから得られるホモポリマーまたはこのモノマーとその他のコモノマーとから得られるコポリマー等が挙げられる。

なお、スルホン酸基を有する高分子分散剤は、アルカリ金属水酸化物やアルカリ土類金属水酸化物を反応させることで塩を形成させ、pHを調整することも可能である。

[0045] カルボン酸基を有する高分子分散剤としては、例えば、ポリリアルキレングリコールカルボン酸、パーフルオロアルキルポリオキシアルキレンカルボン酸、ポリエチレンカルボン酸、ポリエステルモノカルボン酸、ポリエステルジカルボン酸、ウレタン変性ポリエステルモノカルボン酸、ウレタン変性ポリエステルジカルボン酸；ビニルカルボン酸、（メタ）アクリロイルオキシアルキルカルボン酸、（メタ）アクリロイルオキシポリオキシアルキレングリコールカルボン酸のようなモノマーから得られるホモポリマーまたはこのモノマーとその他のコモノマーとから得られるコポリマー等が挙げられる。

なお、カルボン酸基を有する高分子分散剤は、アルカリ金属水酸化物やアルカリ土類金属水酸化物を反応させることで塩を形成させ、pHを調整することも可能である。

[0046] エステル基を有する高分子分散剤は、前記カルボン酸基を有する高分子分散剤に、例えばモノアルキルアルコールを脱水縮合させることにより得るこ

とができる。

ピロリドニル基を有する高分子分散剤としては、例えば、ポリビニルピロリドン等が挙げられる。

[0047] なお、特定の官能基を有する高分子分散剤は、合成品であっても市販品であってもよい。

市販品としては、例えば、ビックケミー社製のDISPERBYKシリーズに含まれるDISPERBYK-102、DISPERBYK-103、DISPERBYK-108、DISPERBYK-109、DISPERBYK-110、DISPERBYK-111、DISPERBYK-118、DISPERBYK-140、DISPERBYK-145、DISPERBYK-161、DISPERBYK-164、DISPERBYK-168、DISPERBYK-168、DISPERBYK-180、DISPERBYK-182、DISPERBYK-184、DISPERBYK-185、DISPERBYK-190、DISPERBYK-191、DISPERBYK-2000、DISPERBYK-2001、DISPERBYK-2008、DISPERBYK-2009、DISPERBYK-2010、DISPERBYK-2012、DISPERBYK-2013、DISPERBYK-2022、DISPERBYK-2025、DISPERBYK-2050、DISPERBYK-2060、DISPERBYK-9070、DISPERBYK-9077；エボニック社製のTEGO Dispersシリーズに含まれるTEGO Dispers 610、TEGO Dispers 630、TEGO Dispers 650、TEGO Dispers 651、TEGO Dispers 652、TEGO Dispers 655、TEGO Dispers 660C、TEGO Dispers 662C、TEGO Dispers 670、TEGO Dispers 685、TEGO Dispers 700、TEGO Dispers 710、TEGO Dispers 715W、TEGO Dispers 740W、TEGO Dispe

rs 750W、TEGO Dispers 752W、TEGO Dispers 755W、TEGO Dispers 760W；BASF社製のEFKAシリーズに含まれるEFKA-44、EFKA-46、EFKA-47、EFKA-48、EFKA-4010、EFKA-4050、EFKA-4055、EFKA-4020、EFKA-4015、EFKA-4060、EFKA-4300、EFKA-4330、EFKA-4400、EFKA-4406、EFKA-4510、EFKA-4800；日本ルーブリゾール社製のSOLSPERSEシリーズに含まれるSOLSPERS-3000、SOLSPERS-9000、SOLSPERS-16000、SOLSPERS-17000、SOLSPERS-18000、SOLSPERS-13940、SOLSPERS-20000、SOLSPERS-24000、SOLSPERS-32550、SOLSPERS-71000；味の素ファインテクノ社製のアジスパーシリーズに含まれるアジスパー（AJISPER）PB-821、アジスパーPB-822、アジスパーPB-823；楠本化成製のDISPARLONシリーズに含まれるDISPARLON DA325、DISPARLON DA375、DISPARLON DA1800、DISPARLON DA7301；共栄社化学社製のフローレンシリーズに含まれるフローレン（FLORENE）DOPA-17HF、フローレンDOPA-15BHF、フローレンDOPA-33、フローレンDOPA-44等が挙げられる。

なお、これら高分子分散剤は、1種を単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0048] 以上のような分散剤は、その分子のほぼ全体がナノ結晶に接触した状態で担持されていてもよいし、その分子の一部のみがナノ結晶に接触した状態で担持されていてもよい。いずれの状態であっても、分散剤は、ナノ結晶を安定的に分散媒に分散させる分散機能を好適に発揮する。

かかる観点から、分散剤の重量平均分子量（Mw）は、50,000以下であることが好ましく、100～50,000程度であることがより好まし

い。なお、低分子分散剤のうち重合体でない化合物の質量を表す場合には、「重量平均分子量」に代えて「分子量」を用いる。

[0049] 前記下限値以上の重量平均分子量を有する分散剤は、ナノ結晶に対する担持能力に優れるため、インク中におけるナノ結晶の分散安定性を十分に確保することができる。一方、前記上限値以下の重量平均分子量を有する分散剤は、その単位重量あたりの官能基数が十分であり、結晶性が高くなり過ぎないため、インク中におけるナノ結晶の分散安定性を高めることができる。また、分散剤の重量平均分子量が高か過ぎないため、得られる発光層において電荷移動が阻害されることも防止または抑制することができる。

[0050] 分散剤を用いる場合、ナノ結晶に対する分散剤（特に、高分子分散剤）の量は、ナノ結晶 100 質量%に対して 50 質量%以下であることが好ましい。これにより、ナノ結晶に分散剤を担持させる際に、ナノ結晶の表面に不要な有機物が残留または析出し難い。このため、分散剤による層が電荷の移動を阻害する絶縁層となり難く、発光特性の悪化を防止することができる。

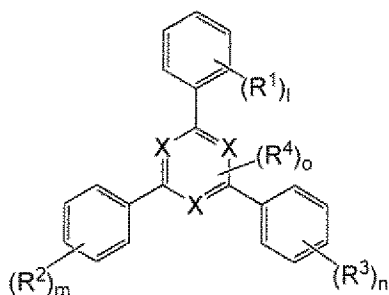
一方、ナノ結晶に対する分散剤の量は、ナノ結晶 100 質量%に対して 1 質量%以上であることが好ましく、3 質量%以上であることがより好ましく、5 質量%以上であることがさらに好ましい。これにより、インク中におけるナノ結晶の十分な分散安定性を保持することができる。

[0051] <<電荷輸送材料>>

電荷輸送材料は、通常、発光層に注入された正孔および電子を輸送する機能を有する。本発明では、下記一般式で示される電荷輸送材料を含有する。かかる電荷輸送材料は、特に電子輸送性に優れる。このため、得られる発光層（発光素子）の発光効率を高めることができる。

[0052]

[化3]



[0053] 式中、Xは、窒素原子またはC R⁵を表し、R¹～R⁵は、それぞれ独立して水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、ヘテロアリール基、アリールオキシ基、ヘテロアリールオキシ基のうちの少なくとも1つを含む基を表し、R¹～R³は、それぞれ独立して、それが結合するベンゼン環とともに環構造を形成してもよく、l、mおよびnは、それぞれ独立して0～5の整数を表し、oは、0～3の整数を表す。

[0054] アルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、シクロプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、シクロブチル基、n-ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、シクロペンチル基、n-ヘキシル基、シクロヘキシル基、n-ヘプチル基、シクロヘプチル基、n-オクチル基、シクロオクチル基等が挙げられる。

アルコキシ基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、イソプロポキシ基、n-ブトキシ基、イソブトキシ基、sec-ブトキシ基、tert-ブトキシ基、n-ペントキシ基、イソペントキシ基、ネオペントキシ基、n-ヘキソキシ基、n-ヘプトキシ基、n-オクトキシ基、等が挙げられる。

[0055] アリール基としては、例えば、フェニル基、ナフチル基、アントラセニル基、フェナンスレニル基、アントラキノリル基、フルオレニル基、ナフトキノリル基等が挙げられる。

ヘテロアリール基としては、例えば、チエニル基、ピロリル基、フリル基

、ピリジル基、キノリル基、イソキノリル基、オキサゾリル基、チアゾリル基、イミダゾリル基、ピラゾリル基、オキサジアゾリル基、トリアゾリル基、テトラゾリル基、ピリミジル基、ピリダジニル基、ピラジニル基、トリアジニル基、インドリル基、インダゾリル基、カルバゾリル基、フェノキサジニル基等が挙げられる。

[0056] アリールオキシ基としては、例えば、フェノキシ基、ナフトキシ基等が挙げられる。

ヘテロアリールオキシ基としては、例えば、チエニルオキシ基、ピロリルオキシ基、フリルオキシ基、ピリジルオキシ基、イソキノリルオキシ基等が挙げられる。

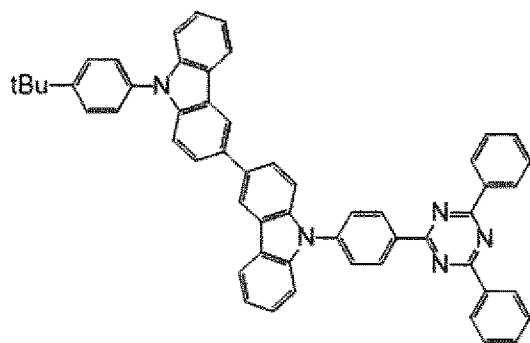
[0057] $R^1 \sim R^3$ は、それぞれ独立して、アルキル基、アリール基、ヘテロアリール基のうちの少なくとも1つを含むことが好ましい。

[0058] $R^1 \sim R^3$ の好ましいアリール基またはヘテロアリール基としての具体的な構造は、例えば、トリアリールアミン、ベンジジン、テトラアリールーパラフェニレンジアミン、トリアリールホスフィン、フェノチアジン、フェノキサジン、ジヒドロフェナジン、チアントレン、ジベンゾーパラジオキシソ、フェノキサチン、カルバゾール、アズレン、チオフェン、ピロール、フラン、ピリジン、ピリミジン、ピリダジン、ピラジン、オキサジアゾール、キノリン、キノキサリン、アントラセン、ベンズアントラセン、ピレン、ペリレン、イミダゾール、トリアジン、アリールケトン、アリールホスフィンオキシド、フェナジン、テトラアリールシリルが挙げられる。

特に、 $R^1 \sim R^3$ のうちの少なくとも1つは、カルバゾール構造を含むか、またはそれが結合するベンゼン環とともにカルバゾール構造を形成していることが好ましい。カルバゾール構造を含む電荷輸送材料は、特に電荷輸送性に優れている。

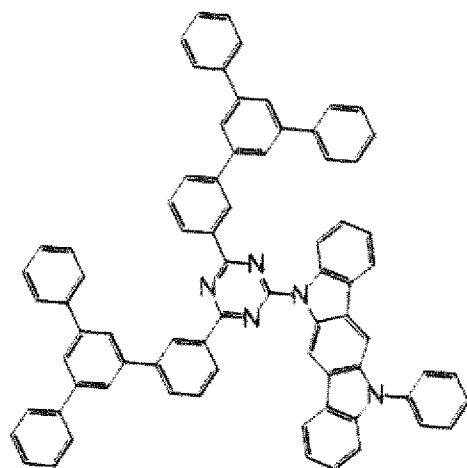
[0059] 電荷輸送材料の具体例としては、例えば、下記ET-1～ET-5で示される化合物等が挙げられ、中でも、下記ET-1～ET-3で示される化合物がより好ましい。

[0060] [化4]



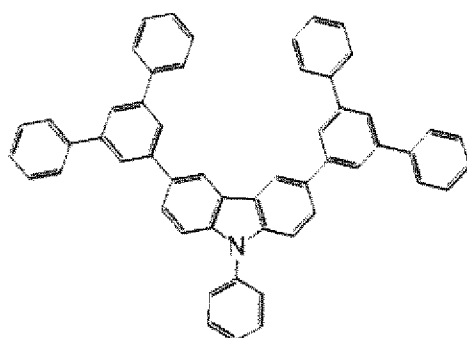
(ET-1)

[0061] [化5]



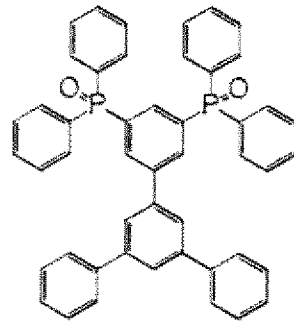
(ET-2)

[0062] [化6]



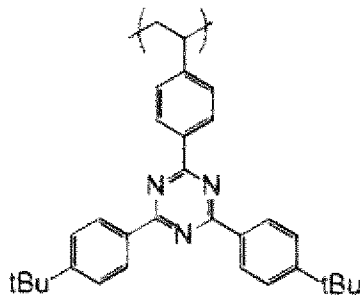
(ET-3)

[0063] [化7]



(ET-4)

[0064] [化8]



(ET-5)

[0065] このような電荷輸送材料のインク中に含まれる量は、0.1～50質量％程度であることが好ましく、0.5～40質量％程度であることがより好ましく、1～30質量％程度であることがさらに好ましい。これにより、得られる発光層の発光効率を十分に高めることができる。

[0066] なお、以上説明した電荷輸送材料は、電荷輸送性を有するのみならず、ナノ結晶をインク中で安定的に分散させる機能にも優れている。したがって、本発明では、ナノ結晶に担持させる分散剤を省略してもよい。この場合、使用条件等によっては、発光素子の発光寿命に悪影響を及ぼす可能性のある分散剤が発光層中に存在しなくなるので、発光素子の発光寿命を向上させることができる。

[0067] また、正孔および電子を輸送する機能を有する他の電荷輸送材料を組み合わせて用いるようにしてもよい。他の電荷輸送材料は、一般に、高分子電荷

輸送材料と低分子電荷輸送材料とに分類される。

- [0068] 高分子電荷輸送材料としては、特に限定されないが、例えば、ポリ（9-ビニルカルバゾール）（PVK）のようなビニル重合体；ポリ[N, N'-ビス（4-ブチルフェニル）-N, N'-ビス（フェニル）-ベンジジン]（poly-TPA）、ポリフルオレン（PF）、ポリ[N, N'-ビス（4-ブチルフェニル）-N, N'-ビス（フェニル）-ベンジジン]（poly-TPD）、ポリ[(9, 9-ジオクチルフルオレニル-2, 7-ジイル)-コ-(4, 4'-(N-(sec-ブチルフェニル)ジフェニルアミン)]（TFB）、ポリフェニレンビレン（PPV）のような共役系化合物重合体、これらのモノマー単位を含む共重合体等が挙げられる。
- [0069] 低分子電荷輸送材料としては、特に限定されないが、例えば、4, 4'-ビス（9H-カルバゾール-9-イル）ビフェニル（CBP）、9, 9'-(p-tert-ブチルフェニル)-3, 3-ビスカルバゾール、1, 3-ジカルバゾリルベンゼン（mCP）、4, 4'-ビス（9-カルバゾリル）-2, 2'-ジメチルビフェニル（CDBP）、N, N'-ジカルバゾリル-1, 4-ジメチルベンゼン（DCB）、5, 11-ジフェニル-5, 11-ジハイドロインドロ[3, 2-b]カルバゾールのようなカルバゾール誘導体；ビス（2-メチル-8-キノリノレート）-4-(フェニルフェノラト)アルミニウム（BAIq）のようなアルミニウム錯体、2, 7-ビス（ジフェニルホスフィンオキシド）-9, 9-ジメチルフルオレン（PO6）のようなホスフィンオキシド誘導体；3, 5-ビス（9-カルバゾリル）テトラフェニルシラン（SimCP）、1, 3-ビス（トリフェニルシリル）ベンゼン（UGH3）のようなシラン誘導体；4, 4'-ビス[N-(1-ナフチル)-N-フェニルアミノ]ビフェニル（ α -NPD）のようなトリフェニルアミン誘導体、9-(4, 6-ジフェニル-1, 3, 5-トリアジン-2-イル)-9H-カルバゾール、9-(2, 6-ジフェニルピリミジン-4-イル)-9H-カルバゾールのような複素環誘導体、これらの化合物の誘導体等が挙げられる。

[0070] <<界面活性剤>>

界面活性剤としては、例えば、フッ素系界面活性剤、シリコン系界面活性剤、炭化水素系界面活性剤等のうちの1種または2種以上を組み合わせる用いることができる。これらの中でも、電荷をトラップし難いことから、シリコン系界面活性剤および／または炭化水素系界面活性剤が好ましい。

[0071] シリコン系界面活性剤および炭化水素系界面活性剤としては、低分子型または高分子型の界面活性剤を用いることができる。

これらの具体例としては、例えば、ビックケミー社製のBYKシリーズ、日信化学工業株式会社製のサーフィノール等が挙げられる。これらの中でも、インクを塗布した際に平滑性の高い塗膜が得られることから、有機変性シロキサンからなるシリコン系界面活性剤を好適に用いることができる。

[0072] <<分散媒>>

前述したようなナノ結晶（または分散剤を担持したナノ結晶からなる粒子）が分散媒に分散されている。

分散媒としては、特に限定されないが、例えば、芳香族炭化水素化合物、芳香族エステル化合物、芳香族エーテル化合物、芳香族ケトン化合物、脂肪族炭化水素化合物、脂肪族エステル化合物、脂肪族エーテル化合物、脂肪族ケトン化合物、アルコール化合物、アミド化合物、他の化合物等が挙げられ、これらのうちの1種または2種以上を組み合わせる用いることができる。

[0073] 芳香族炭化水素化合物としては、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、クメン、メシチレン、tert-ブチルベンゼン、インダン、ジエチルベンゼン、ペンチルベンゼン、1、2、3、4-テトラヒドロナフタレン、ナフタレン、ヘキシルベンゼン、ヘプチルベンゼン、シクロヘキシルベンゼン、1-メチルナフタレン、ビフェニル、2-エチルナフタレン、1-エチルナフタレン、オクチルベンゼン、ジフェニルメタン、1，4-ジメチルナフタレン、ノニルベンゼン、イソプロピルビフェニル、3-エチルビフェニル、ドデシルベンゼン等が挙げられる。

[0074] 芳香族エステル化合物としては、酢酸フェニル、安息香酸メチル、安息香

酸エチル、プロピオン酸フェニル、安息香酸イソプロピル、4-メチル安息香酸メチル、安息香酸プロピル、安息香酸ブチル、安息香酸イソペンチル、エチル p-アニセート、フタル酸ジメチル等が挙げられる。

[0075] 芳香族エーテル化合物としては、ジメトキシベンゼン、メトキシトルエン、エチルフェニルエーテル、ジベンジルエーテル、4-メチルアニソール、2, 6-ジメチルアニソール、エチルフェニルエーテル、プロピルフェニルエーテル、2, 5-ジメチルアニソール、3, 5-ジメチルアニソール、4-エチルアニソール、2, 3-ジメチルアニソール、ブチルフェニルエーテル、p-ジメトキシベンゼン、p-プロピルアニソール、m-ジメトキシベンゼン、2-メトキシ安息香酸メチル、1, 3-ジプロポキシベンゼン、ジフェニルエーテル、1-メトキシナフタレン、3-フェノキシトルエン、2-エトキシナフタレン、1-エトキシナフタレン等が挙げられる。

[0076] 芳香族ケトン化合物としては、アセトフェノン、プロピオフェノン、4'-メチルアセトフェノン、4'-エチルアセトフェノン、ブチルフェニルケトン等が挙げられる。

脂肪族炭化水素化合物としては、ペンタン、ヘキサン、オクタン、シクロヘキサン等が挙げられる。

[0077] 脂肪族エステル化合物としては、酢酸エチル、酢酸ブチル、乳酸エチル、酢酸ヘキシル、乳酸ブチル、乳酸イソアミル、アミルバレラート、エチルレブリレート、 γ -バレロラクトン、オクタン酸エチル、 γ -ヘキサラクトン、イソアミルヘキサネート、アミルヘキサネート、酢酸ノニル、デカン酸メチル、グルタル酸ジエチル、 γ -ヘプタラクトン、 ϵ -カプロラクトン、オクタラクトン、炭酸プロピレン、 γ -ノナラクトン、ヘキサン酸ヘキシル、アジピン酸ジイソプロピル、 δ -ノナラクトン、グリセロール三酢酸、 δ -デカノラクトン、アジピン酸ジプロピル、 δ -ウンデカラクトン等が挙げられる。

[0078] 脂肪族エーテル化合物としては、テトラヒドロフラン、ジオキサン、プロピレングリコール-1-モノメチルエーテルアセテート、ジエチレングリコ

ールジメチルエーテル、ジエチレングリコールエチルメチルエーテル、プロピレングリコールジアセテート、ジエチレングリコールイソプロピルメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジアセテート、ジエチレングリコールブチルメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジヘキシルエーテル、1, 3-ブタンジオールジアセテート、1, 4-ブタンジオールジアセテート、ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールジブチルエーテル、ジヘプチルエーテル、ジオクチルエーテル等が挙げられる。

[0079] 脂肪族ケトン化合物としては、ジイソブチルケトン、シクロヘプタノン、イソホロン、6-ウンデカノン等が挙げられる。

アルコール化合物としては、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、1-ヘプタノール、2-エチル-1-ヘキサノール、プロピレングリコール、エチレングリコール、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、エチル 3-ヒドロキシヘキサネート、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコール、シクロヘキサノール、2-ブトキシエタノール等が挙げられる。

[0080] アミド化合物としてはN, N-ジメチルアセトアミド、2-ピロリドン、N-メチルピロリドン、N, N-ジメチルアセトアミド等が挙げられる。

他の化合物としては、水、ジメチルスルホキシド、アセトン、クロロホルム、塩化メチレン等が挙げられる。

[0081] 以上のような分散媒の25℃における粘度は、1~20 mPa・s程度であることが好ましく、1.5~15 mPa・s程度であることがより好ましく、2~10 mPa・s程度であることがさらに好ましい。分散媒の常温下における粘度が前記範囲であれば、インクを液滴吐出法により吐出する場合には、液滴吐出ヘッドのノズル孔から吐出された液滴が主滴と小液滴とに分離される現象（サテライト現象）の発生を防止または抑制することができる。このため、液滴の被着体に対する着弾精度を向上させることができる。

[0082] 本発明のインクにおいて、ナノ結晶（またはナノ結晶を含む粒子）が酸素や水等により失活して、安定的に機能しない可能性がある場合、当該インクを調製する際に、溶存気体や水分を出来るだけ除去した分散媒を用いたり、インクを調製した後に、インク中から溶存酸素や水分を出来るだけ除去した後処理を行うことが好ましい。この後処理としては、例えば、脱気処理、不活性ガスを飽和または過飽和させる処理、加熱処理、乾燥剤を通過させて行う脱水処理等が挙げられる。

なお、インク中の溶存酸素や水分は、200ppm以下にすることが好ましく、100ppm以下にすることがより好ましく、10ppm以下にすることがさらに好ましい。

[0083] インク中に含まれるナノ結晶の量は、0.01～20質量%程度であることが好ましく、0.01～15質量%程度であることがより好ましく、0.1～10質量%程度であることがさらに好ましい。インク中に含まれるナノ結晶の量を前記範囲に設定することにより、インクを液滴吐出法により吐出する場合には、その吐出安定性をより向上させることができる。また、粒子（ナノ結晶）同士が凝集し難くなり、得られる発光層の発光効率を高めることもできる。

[0084] なお、本明細書中において、「インク中に含まれるナノ結晶の量」とは、インクがナノ結晶と、電荷輸送材料と、分散媒とから構成される場合、ナノ結晶と電荷輸送材料と分散媒との合計を100質量%としたときの、ナノ結晶の質量%を指す。

[0085] 前述したように、本発明のインクは、特徴のある構造を有する電荷輸送材料を含有する。このため、かかる電荷輸送材料と親和性の高い分散媒を選択して使用することが好ましい。

このような分散媒としては、トルエン、キシレン、メシチレン、テトラリン、ヘキシルベンゼン、オクチルベンゼン、ノニルベンゼン、ドデシルベンゼン、ビフェニルのような芳香族炭化水素化合物、安息香酸メチル、安息香酸エチル、安息香酸プロピル、安息香酸ブチル、フタル酸ジメチルのような

芳香族エステル化合物；ジメトキシベンゼン、メトキシトルエン、エチルフェニルエーテル、ジベンジルエーテル、ジフェニルエーテル、3-フェノキシトルエンのような芳香族エーテル化合物；アセトフェノン、4'-メチルアセトフェノン、4'-エチルアセトフェノン、ブチルフェニルケトンのような芳香族ケトン化合物からなる群より選択される少なくとも1種の化合物であることが好ましい。これらの分散媒を用いることにより、均一かつ均質な発光層を形成することができる。

[0086] <発光素子>

本発明の発光素子は、陽極および陰極（一对の電極）と、これらの間に設けられ、本発明のインクの乾燥物で構成された発光層と、発光層と陽極および陰極の少なくとも一方の電極との間に設けられた電荷輸送層とを備えている。

なお、電荷輸送層は、正孔注入層、正孔輸送層、電子輸送層および電子注入層からなる群より選択される少なくとも1層を含むことが好ましい。また、本発明の発光素子は、さらに、封止部材等を備えてもよい。

[0087] 図1は、本発明の発光素子の一実施形態を示す断面図である。

なお、図1では、便宜上、各部の寸法およびそれらの比率を誇張して示し、実際とは異なる場合がある。また、以下に示す材料、寸法等は一例であって、本発明は、それらに限定されず、その要旨を変更しない範囲で適宜変更することが可能である。

以下では、説明の都合上、図1の上側を「上側」または「上方」と、上側を「下側」または「下方」と言う。また、図1では、図面が煩雑になることを避けるため、断面を示すハッチングの記載を省略している。

[0088] 図1に示す発光素子1は、陽極2と、陰極3と、陽極2と陰極3との間に、陽極2側から順次積層された正孔注入層4、正孔輸送層5、発光層6、電子輸送層7および電子注入層8とを有している。

以下、各層について順次説明する。

[0089] [陽極2]

陽極 2 は、外部電源から発光層 6 に向かって正孔を供給する機能を有する。
。

陽極 2 の構成材料（陽極材料）としては、特に限定されないが、例えば、金（Au）のような金属、ヨウ化銅（CuI）のようなハロゲン化金属、インジウムスズ酸化物（ITO）、酸化スズ（SnO₂）、酸化亜鉛（ZnO）のような金属酸化物等が挙げられる。これらは、単独で用いても、2 種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0090] 陽極 2 の厚さは、特に制限されないが、10～1,000 nm 程度であることが好ましく、10～200 nm 程度であることがより好ましい。

陽極 2 は、例えば、真空蒸着法やスパッタリング法のような乾式成膜法により形成することができる。この際、フォトリソグラフィ法やマスクを用いた方法により、所定のパターンを有する陽極 2 を形成してもよい。

[0091] [陰極 3]

陰極 3 は、外部電源から発光層 6 に向かって電子を供給する機能を有する。
。

陰極 3 の構成材料（陰極材料）としては、特に限定されないが、例えば、リチウム、ナトリウム、マグネシウム、アルミニウム、銀、ナトリウム－カリウム合金、マグネシウム／アルミニウム混合物、マグネシウム／銀混合物、マグネシウム／インジウム混合物、アルミニウム／酸化アルミニウム（Al₂O₃）混合物、希土類金属等が挙げられる。これらは、単独で用いても、2 種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0092] 陰極 3 の厚さは、特に限定されないが、0.1～1,000 nm 程度であることが好ましく、1～200 nm 程度であることがより好ましい。

陰極 3 は、例えば、蒸着法やスパッタリング法のような乾式成膜法により形成することができる。

[0093] [正孔注入層 4]

正孔注入層 4 は、陽極 2 から供給された正孔を受け取り、正孔輸送層 5 に注入する機能を有する。なお、正孔注入層 4 は、必要に応じて設けるように

すればよく、省略することもできる。

[0094] 正孔注入層4の構成材料（正孔注入材料）としては、特に限定されないが、例えば、銅フタロシアニンのようなフタロシアニン化合物；4，4'，4''-トリス〔フェニル（m-トリル）アミノ〕トリフェニルアミンのようなトリフェニルアミン誘導体；1，4，5，8，9，12-ヘキサアザトリフェニレンヘキサカルボニトリル、2，3，5，6-テトラフルオロ-7，7，8，8-テトラシアノーキノジメタンのようなシアノ化合物；酸化バナジウム、酸化モリブデンのような金属酸化物；アモルファスカーボン；ポリアニリン（エメラルディン）、ポリ（3，4-エチレンジオキシチオフェン）-ポリ（スチレンスルホン酸）（PEDOT-PSS）、ポリピロールのような高分子等が挙げられる。

[0095] これらの中でも、正孔注入材料としては、高分子であることが好ましく、PEDOT-PSSであることがより好ましい。

また、上述の正孔注入材料は、単独で用いても、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0096] 正孔注入層4の厚さは、特に限定されないが、0.1～500nm程度であることが好ましく、1～300nm程度であることがより好ましく、2～200nm程度であることがさらに好ましい。

正孔注入層4は、単層構成であっても、2層以上が積層された積層構成であってもよい。

このような正孔注入層4は、湿式成膜法または乾式成膜法により形成することができる。

[0097] 正孔注入層4を湿式成膜法で形成する場合には、通常、上述の正孔注入材料を含有するインクを各種塗布法により塗布し、得られた塗膜を乾燥する。塗布法としては、特に限定されないが、例えば、インクジェット法（液滴吐出法）、スピンコート法、キャスト法、LB法、凸版印刷法、グラビア印刷法、スクリーン印刷法、ノズルプリント印刷法等が挙げられる。

一方、正孔注入層4を乾式成膜法で形成する場合には、真空蒸着法、スパ

ッタリング法等を好適に用いることができる。

[0098] [正孔輸送層 5]

正孔輸送層 5 は、正孔注入層 4 から正孔を受け取り、発光層 6 まで効率的に輸送する機能を有する。また、正孔輸送層 4 は、電子の輸送を防止する機能を有していてもよい。なお、正孔輸送層 5 は、必要に応じて設けるようにすればよく、省略することもできる。

[0099] 正孔輸送層 5 の構成材料（正孔輸送材料）としては、特に限定されないが、例えば、TPD（N，N'-ジフェニル-N，N'-ジ（3-メチルフェニル）-1，1'-ビフェニル-4，4'-ジアミン）、 α -NPD（4，4'-ビス[N-（1-ナフチル）-N-フェニルアミノ]ビフェニル）、m-MTDATA（4，4'，4''-トリス（3-メチルフェニルフェニルアミノ）トリフェニルアミン）のような低分子トリフェニルアミン誘導体；ポリビニルカルバゾール；ポリ[N，N'-ビス（4-ブチルフェニル）-N，N'-ビス（フェニル）-ベンジジン]（poly-TPA）、ポリフルオレン（PF）、ポリ[N，N'-ビス（4-ブチルフェニル）-N，N'-ビス（フェニル）-ベンジジン]（poly-TPD）、ポリ[（9，9-ジオクチルフルオレニル-2，7-ジイル）-コー（4，4'-（N-（sec-ブチルフェニル）ジフェニルアミン））]（TFB）、ポリフェニレンビニレン（PPV）のような共役系化合物重合体；およびこれらのモノマー単位を含む共重合体等が挙げられる。

[0100] これらの中でも、正孔輸送材料としては、トリフェニルアミン誘導体、置換基が導入されたトリフェニルアミン誘導体を重合することにより得られた高分子化合物であることが好ましく、置換基が導入されたトリフェニルアミン誘導体を重合することにより得られた高分子化合物であることがより好ましい。

また、上述の正孔輸送材料は、単独で用いても、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0101] 正孔輸送層 5 の厚さは、特に限定されないが、1～500 nm 程度である

ことが好ましく、5～300nm程度であることがより好ましく、10～200nm程度であることがさらに好ましい。

正孔輸送層5は、単層構成であっても、2層以上が積層された積層構成であってもよい。

このような正孔輸送層5は、湿式成膜法または乾式成膜法により形成することができる。

[0102] 正孔輸送層5を湿式成膜法で形成する場合には、通常、上述の正孔輸送材料を含有するインクを各種塗布法により塗布し、得られた塗膜を乾燥する。塗布法としては、特に限定されないが、例えば、インクジェット法（液滴吐出法）、スピコート法、キャスト法、LB法、凸版印刷法、グラビア印刷法、スクリーン印刷法、ノズルプリント印刷法等が挙げられる。

一方、正孔輸送層5を乾式成膜法で形成する場合には、真空蒸着法、スパッタリング法等を好適に用いることができる。

[0103] [電子注入層8]

電子注入層8は、陰極3から供給された電子を受け取り、電子輸送層7に注入する機能を有する。なお、電子注入層8は、必要に応じて設けるようにすればよく、省略することもできる。

[0104] 電子注入層8の構成材料（電子注入材料）としては、特に制限されないが、例えば、 Li_2O 、 LiO 、 Na_2S 、 Na_2Se 、 NaO のようなアルカリ金属カルコゲナイド； CaO 、 BaO 、 SrO 、 BeO 、 BaS 、 MgO 、 CaSe のようなアルカリ土類金属カルコゲナイド； CsF 、 LiF 、 NaF 、 KF 、 LiCl 、 KCl 、 NaCl のようなアルカリ金属ハライド；8-ヒドロキシキノリノラトリウム（ Li^+q^- ）のようなアルカリ金属塩； CaF_2 、 BaF_2 、 SrF_2 、 MgF_2 、 BeF_2 のようなアルカリ土類金属ハライド等が挙げられる。

[0105] これらの中でも、アルカリ金属カルコゲナイド、アルカリ土類金属ハライド、アルカリ金属塩であることが好ましい。

また、上述の電子注入材料は、単独で用いても、2種以上を組み合わせ

用いてもよい。

- [0106] 電子注入層 8 の厚さは、特に限定されないが、0.1～100 nm 程度であることが好ましく、0.2～50 nm 程度であることがより好ましく、0.5～10 nm 程度であることがさらに好ましい。

電子注入層 8 は、単層構成であっても、2 層以上が積層された積層構成であってもよい。

このような電子注入層 8 は、湿式成膜法または乾式成膜法により形成することができる。

- [0107] 電子注入層 8 を湿式成膜法で形成する場合には、通常、上述の電子注入材料を含有するインクを各種塗布法により塗布し、得られた塗膜を乾燥する。塗布法としては、特に限定されないが、例えば、インクジェット法（液滴吐出法）、スピコート法、キャスト法、LB 法、凸版印刷法、グラビア印刷法、スクリーン印刷法、ノズルプリント印刷法等が挙げられる。

一方、電子注入層 8 を乾式成膜法で形成する場合には、真空蒸着法、スパッタリング法等が適用されうる。

- [0108] [電子輸送層 7]

電子輸送層 7 は、電子注入層 8 から電子を受け取り、発光層 6 まで効率的に輸送する機能を有する。また、電子輸送層 7 は、正孔の輸送を防止する機能を有していてもよい。なお、電子輸送層 7 は、必要に応じて設けるようにすればよく、省略することもできる。

- [0109] 電子輸送層 7 の構成材料（電子輸送材料）としては、特に制限されないが、例えば、トリス（8-キノリラート）アルミニウム（Alq3）、トリス（4-メチルー8-キノリノラート）アルミニウム（Almq3）、ビス（10-ヒドロキシベンゾ[h]キノリナート）ベリリウム（BeBq2）、ビス（2-メチルー8-キノリノラート）（p-フェニルフェノラート）アルミニウム（BAIq）、ビス（8-キノリノラート）亜鉛（Znq）のようなキノリン骨格またはベンゾキノリン骨格を有する金属錯体；ビス〔2-（2'-ヒドロキシフェニル）ベンズオキサゾラート〕亜鉛（Zn（BOX

) 2) のようなベンズオキサゾリン骨格を有する金属錯体 ; ビス [2 - (2' - ヒドロキシフェニル) ベンゾチアゾラート] 亜鉛 (Zn (BTZ) 2) のようなベンゾチアゾリン骨格を有する金属錯体 ; 2 - (4 - ビフェニリル) - 5 - (4 - tert - ブチルフェニル) - 1, 3, 4 - オキサジアゾール (PBD) 、 3 - (4 - ビフェニリル) - 4 - フェニル - 5 - (4 - tert - ブチルフェニル) - 1, 2, 4 - トリアゾール (TAZ) 、 1, 3 - ビス [5 - (p - tert - ブチルフェニル) - 1, 3, 4 - オキサジアゾール - 2 - イル] ベンゼン (OXD - 7) 、 9 - [4 - (5 - フェニル - 1, 3, 4 - オキサジアゾール - 2 - イル) フェニル] カルバゾール (CO11) のようなトリまたはジアゾール誘導体 ; 2, 2' , 2' ' - (1, 3, 5 - ベンゼントリイル) トリス (1 - フェニル - 1 H - ベンゾイミダゾール) (TPBI) 、 2 - [3 - (ジベンゾチオフェン - 4 - イル) フェニル] - 1 - フェニル - 1 H - ベンゾイミダゾール (mDBTBIm - II) のようなイミダゾール誘導体 ; キノリン誘導体 ; ペリレン誘導体 ; 4, 7 - ジフェニル - 1, 10 - フェナントロリン (BPhen) のようなピリジン誘導体 ; ピリミジン誘導体 ; トリアジン誘導体 ; キノキサリン誘導体 ; ジフェニルキノン誘導体 ; ニトロ置換フルオレン誘導体 ; 酸化亜鉛 (ZnO) 、 酸化チタン (TiO₂) のような金属酸化物等が挙げられる。

[0110] これらの中でも、電子輸送材料としては、イミダゾール誘導体、ピリジン誘導体、ピリミジン誘導体、トリアジン誘導体、金属酸化物（無機酸化物）であることが好ましい。

また、上述の電子輸送材料は、単独で用いても、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

電子輸送層 7 の厚さは、特に限定されないが、5 ~ 500 nm 程度であることが好ましく、5 ~ 200 nm 程度であることがより好ましい。

電子輸送層 7 は、単層であっても、2以上が積層されたものであってもよい。

このような電子輸送層 7 は、湿式成膜法または乾式成膜法により形成する

ことができる。

[0111] 電子輸送層 7 を湿式成膜法で形成する場合には、通常、上述の電子輸送材料を含有するインクを各種塗布法により塗布し、得られた塗膜を乾燥する。塗布法としては、特に限定されないが、例えば、インクジェット法（液滴吐出法）、スピンコート法、キャスト法、LB法、凸版印刷法、グラビア印刷法、スクリーン印刷法、ノズルプリント印刷法等が挙げられる。

一方、電子輸送層 7 を乾式成膜法で形成する場合には、真空蒸着法、スパッタリング法等が適用されうる。

[0112] [発光層 6]

発光層 6 は、発光層 6 に注入された正孔および電子の再結合により生じるエネルギーを利用して発光を生じさせる機能を有する。

発光層 6 は、本発明のインクの乾燥物で構成される。したがって、発光層 6 中には、ナノ結晶が均一に分散して存在するため、発光層 6 は、優れた発光効率を有する。

[0113] 発光層 6 の厚さは、特に限定されないが、1～100nm程度であることが好ましく、1～50nm程度であることがより好ましい。

発光層 8 は、本発明のインクを各種塗布法により塗布し、得られた塗膜を乾燥する。塗布法としては、特に限定されないが、例えば、インクジェット印刷法（ピエゾ方式またはサーマル方式の液滴吐出法）、スピンコート法、キャスト法、LB法、凸版印刷法、グラビア印刷法、スクリーン印刷法、ノズルプリント印刷法等が挙げられる。

ここで、ノズルプリント印刷法とは、インクをノズル孔から液柱としてストライプ状に塗布する方法である。

[0114] 本発明のインクは、インクジェット印刷法により好適に塗布することができる。特に、本発明のインクは、ピエゾ方式のインクジェット印刷法により塗布することが好ましい。これにより、インクを吐出する際の熱負荷を小さくすることができ、ナノ結晶自体に不具合が発生し難い。したがって、本発明のインクの塗布に用いる好適な装置は、ピエゾ方式のインクジェットヘッ

ドを有するインクジェットプリンターである。

[0115] なお、発光素子1は、さらに、例えば、正孔注入層4、正孔輸送層5および発光層6を区画するバンク（隔壁）を有していてもよい。

バンクの高さは、特に限定されないが、0.1～5 μm 程度であることが好ましく、0.2～4 μm 程度であることがより好ましく、0.2～3 μm 程度であることがさらに好ましい。

[0116] バンクの開口の幅は、10～200 μm 程度であることが好ましく、30～200 μm 程度であることがより好ましく、50～100 μm 程度であることがさらに好ましい。

バンクの開口の長さは、10～400 μm 程度であることが好ましく、20～200 μm 程度であることがより好ましく、50～200 μm 程度であることがさらに好ましい。

また、バンクの傾斜角度は、10～100°程度であることが好ましく、10～90°程度であることがより好ましく、10～80°程度であることがさらに好ましい。

[0117] <発光素子の製造方法>

発光素子の製造方法は、前述したようなインクを支持体上に供給して塗膜を形成し、塗膜を乾燥することにより発光層を形成する工程（以下、「発光層形成工程」とも称する）を有している。

支持体は、図1に示す構成では、正孔輸送層5または電子輸送層7であるが、製造目的の発光素子によって異なる。

[0118] 例えば、陽極、正孔輸送層、発光層および陰極で構成される発光素子を製造する場合には、支持体は、正孔輸送層または陰極である。また、陽極、正孔注入層、発光層、電子注入層および陰極で構成される発光素子を製造する場合には、支持体は、正孔注入層または電子注入層である。

このように、支持体としては、陽極、正孔注入層、正孔輸送層、電子輸送層、電子注入層または陰極であり得る。なお、支持体は、好ましくは陽極、正孔注入層または正孔輸送層であり、より好ましくは正孔注入層または正孔

輸送層であり、さらに好ましくは正孔輸送層である。

[0119] なお、支持体には、前述したようなバンクを形成してもよい。バンクを形成することにより、支持体上の所望の箇所にのみ発光層6を形成することができる。

例えば、液滴吐出法では、本発明のインクを液滴吐出ヘッドのノズル孔から間欠的に支持体上に所定のパターンで吐出する。液滴吐出法によれば、高い自由度で描画パターンニングを行うことができる。中でも、ピエゾ方式の液滴吐出法によれば、分散媒の選択性を高めることができるとともに、インクに対する熱負荷を低減することができる。

[0120] この際、インクの吐出量は、特に限定されないが、1～50 pL／回であることが好ましく、1～30 pL／回であることがより好ましく、1～20 pL／回であることがさらに好ましい。

また、ノズル孔の開口径は、5～50 μm程度であることが好ましく、10～30 μm程度であることがより好ましい。これにより、ノズル孔の目詰まりを防止しつつ、吐出精度を高めることができる。

[0121] 塗膜を形成する際の温度は、特に限定されないが、10～50℃程度であることが好ましく、15～40℃程度であることがより好ましく、15～30℃程度であることがさらに好ましい。かかる温度で液滴を吐出するようにすれば、インク中に含まれる各種成分（（ナノ結晶、分散剤、電荷輸送材料等）の結晶化を抑制することができる。

[0122] また、塗膜を形成する際の相対湿度も、特に限定されないが、0.01 ppm～80%程度であることが好ましく、0.05 ppm～60%程度であることがより好ましく、0.1 ppm～15%程度であることがさらに好ましく、1 ppm～1%程度であることが特に好ましく、5～100 ppm程度であることが最も好ましい。

相対湿度が前記下限値以上であると、塗膜を形成する際の条件の制御が容易となることから好ましい。一方、相対湿度が前記上限値以下であると、得られる発光層6に悪影響を及ぼし得る塗膜に吸着する水分量を低減すること

ができることから好ましい。

[0123] 得られた塗膜を乾燥することにより、発光層6が得られる

乾燥は、室温（25℃）で放置して行っても、加熱することにより行ってもよい。乾燥を加熱により行う場合、乾燥温度は、特に限定されないが、40～150℃程度であることが好ましく、40～120℃程度であることがより好ましい。

[0124] また、乾燥は、減圧下で行うことが好ましく、0.001～100Paの減圧下で行うことがより好ましい。

さらに、乾燥時間は、1～90分であることが好ましく、1～30分であることがより好ましい。

[0125] 以上、本発明のインクおよび発光素子について説明したが、本発明は、前述した実施形態の構成に限定されるものではない。

例えば、本発明のインクおよび発光素子は、それぞれ、前述した実施形態に構成において、他の任意の構成を追加して有していてもよいし、同様の機能を発揮する任意の構成と置換されていてよい。

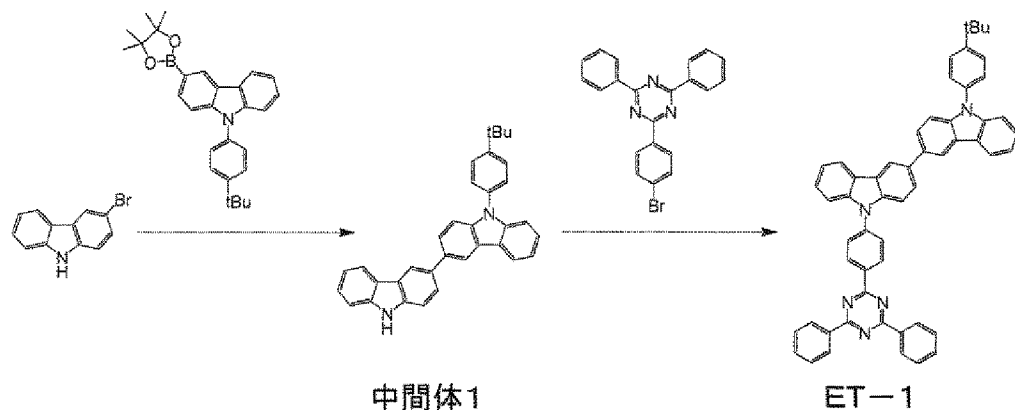
実施例

[0126] 以下、実施例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

1. ET-1、ET-2およびET-5の合成

<ET-1の合成>

[0127] [化9]



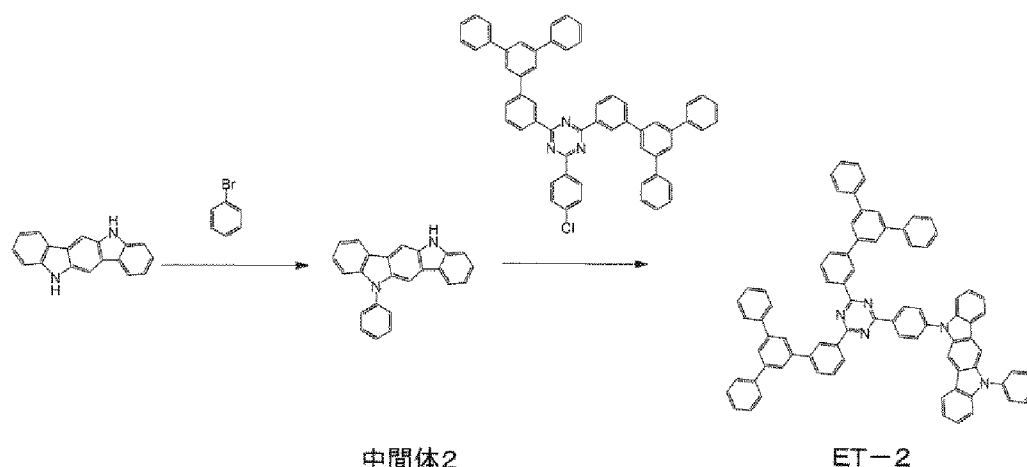
[0128] 75 mLのTHFと50 mLのトルエンとの混合溶液に、2.7 g (11.0 mmol)の3-ブロモカルバゾールと、5.1 g (12.1 mmol)の9-(4-tert-ブチル)フェニル)-3-(4,4,5,5-テトラメチル-1,3,2-ジオキサボロラン-2-イル)カルバゾールと、0.14 g (0.12 mmol)のテトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(0)とを加えて攪拌し、次いで、3.3 g (24.1 mmol)の炭酸カリウムを溶解させた水30 mLを加えて、混合物を得た。この混合物を12時間攪拌しながら加熱還流させ、室温まで冷却した後、混合物に水とクロロホルムとを加えて分液させ、クロロホルム層を回収した。回収したクロロホルム層を食塩水、硫酸マグネシウムにより脱水処理後、クロロホルムを減圧留去して、残留物を得た。次いで、この残留物をカラムクロマトグラフィーにより精製することで、3.2 g (6.8 mmol)の中間体1を得た(収率62%)。

[0129] 30 mLのトルエンと、30 mLのジオキサノールと、30 mLの水との混合溶液に、3.2 g (6.8 mmol)の中間体1と、2.6 g (6.8 mmol)の2-(4-ブromoフェニル)-4,6-ジフェニル-1,3,5-トリアジンと、5.8 g (27.2 mmol)のリン酸三カリウムと、0.12 g (0.40 mmol)のトリ(オートリル)ホスフィンと、0.018 g (0.080 mmol)の酢酸パラジウム(II)とを加えて、混合物を得、この混合物を16時間加熱還流させた。混合物を室温冷却した後、混合物に水と酢酸エチルとを加えて分液させ、酢酸エチル層を回収した。回収した酢酸エチル層を食塩水、硫酸マグネシウムにより脱水処理後、酢酸エチルを減圧留去して、残留物を得た。次いで、この残留物をカラムクロマトグラフィーにより精製することで、2.3 g (2.9 mmol)のET-1を得た(収率43%)。

[0130] <ET-2の合成>

[0131]

[化10]



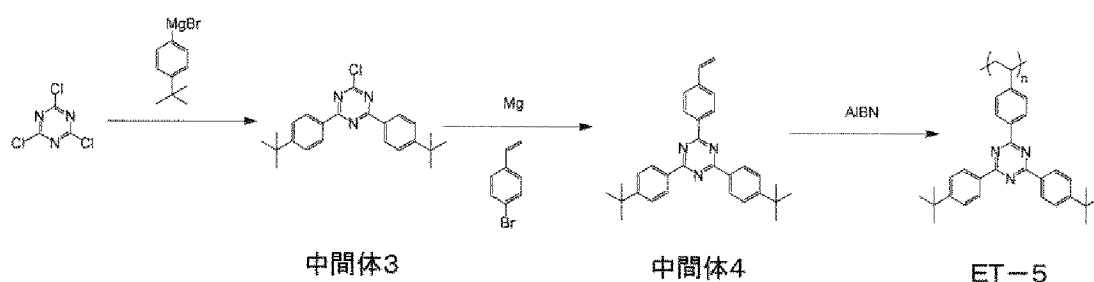
[0132] 30 mLのキシレンに、2.0 g (7.8 mmol)の(5,11-ジヒドロインドロ[3,2-b]カルバゾールと、1.3 g (8.6 mmol)のブロモベンゼンと、0.07 g (0.08 mmol)のトリス(ジベンジリデンアセトン)ジパラジウム(0)と、0.03 g (0.17 mmol)のトリ(*tert*-ブチル)ホスフィンとを加えて攪拌し、次いで、0.45 g (4.7 mmol)のナトリウム*tert*-ブトキシドを加えて、混合物を得た。この混合物を16時間加熱還流させた後、室温まで冷却し、混合物に水と酢酸エチルとを加えて分液させた。酢酸エチル層を回収し、回収した酢酸エチル層を食塩水、硫酸マグネシウムにより脱水処理後、酢酸エチルを減圧留去して、残留物を得た。次いで、この残留物をカラムクロマトグラフィーにより精製することで、2.1 g (6.2 mmol)の中間体2を得た(収率80%)。

[0133] 30 mLのトルエンと、30 mLのジオキサンと、30 mLの水との混合溶液に、2.1 g (6.2 mmol)の中間体2と、6.0 g (7.5 mmol)の2-クロロ-4,6-ビス-(3-([3,1';5,1'']-テルフェン-1-イル)フェン-1-イル)-1,3,5-トリアジンと、5.3 g (25.0 mmol)のリン酸三カリウムと、0.11 g (0.37 mmol)のトリ(*tert*-ブチル)ホスフィンと、0.016 g (0.073 mmol)の酢酸パラジウム(II)とを加えて、混合物を得、この混合物

を16時間加熱還流させた。混合物を室温まで冷却した後、混合物に水と酢酸エチルとを加えて分液させ、酢酸エチル層を回収した。回収した酢酸エチル層を食塩水、硫酸マグネシウムにより脱水処理後、酢酸エチルを減圧留去して、残留物を得た。次いで、この残留物をカラムクロマトグラフィーにより精製することで、2.6 g (2.4 mmol) のET-2を得た (収率38%)。

[0134] <ET-5の合成>

[0135] [化11]



[0136] 100 mLの脱水THFに、10.0 g (54.2 mmol) のシアヌル酸クロリドと、226 mL (113.0 mmol) の4-tert-ブチルフェニルマグネシウムブロミド (0.5 M, THF溶液) とを加え、攪拌させながら12時間加熱還流させて、反応液を得た。反応液を室温まで冷却した後、反応液に水、ジクロロメタンを加えて分液し、ジクロロメタン層を回収した。回収したジクロロメタン層を食塩水、硫酸マグネシウムにより脱水処理後、ジクロロメタンを減圧留去して、残留物を得た。次いで、この残留物をカラムクロマトグラフィーにより精製することで、10.3 g (27.1 mmol) の中間体3を得た (収率50%)。

[0137] 20 mLの脱水THFに、0.8 g (34 mmol) の活性マグネシウムと、5.8 g (31.6 mmol) の3-ブロモスチレンとを加え、攪拌させながら3時間加熱還流させて、反応液を得た。反応液を室温まで冷却した後、10.0 g (26.3 mmol) の中間体3を反応液に加え、攪拌させながら12時間加熱還流させた。反応液を室温まで冷却した後、反応液に水、ジクロロメタンを加えて分液し、ジクロロメタン層を回収した。回収したジ

クロロメタン層を食塩水、硫酸マグネシウムにより脱水処理後、ジクロロメタンを減圧留去して、残留物を得た。次いで、この残留物をカラムクロマトグラフィーにより精製することで、8.5 g (19.0 mmol) の中間体 4 を得た (収率 72%)。

[0138] 100 mL の THF に、5.0 g の中間体 4 を加えて攪拌し、さらに 0.1 mol % のアゾビスイソブチロニトリル (AIBN) を加えて 12 時間加熱還流させて、反応液を得た。得られた反応液をメタノールに加えて反応物を沈殿させ、ろ過することで、4.1 g の ET-5 を得た。

[0139] 2. インクの調製

(実施例 1)

1.9 mL のトルエンに、20 mg の上記 ET-1 で示される化合物 (電荷輸送材料) と、1 mL の粒子を含有するトルエン溶液 (5 mg/mL、Aldrich 社製; 製品番号 776785-5ML) とを混合することにより、インクを調製した。なお、粒子は、ZnS のシェルと InP のコアとを備えるナノ結晶と、それに担持されたオレイルアミンとからなる。

(実施例 2)

上記 ET-1 で示される化合物を上記 ET-2 で示される化合物に変更したこと以外は、前記実施例 1 と同様にして、インクを調製した。

[0140] (実施例 3)

上記 ET-1 で示される化合物を上記 ET-3 (Lumtec 社製) で示される化合物に変更したこと以外は、前記実施例 1 と同様にして、インクを調製した。

(実施例 4)

上記 ET-1 で示される化合物を上記 ET-4 (Lumtec 社製) で示される化合物に変更したこと以外は、前記実施例 1 と同様にして、インクを調製した。

(実施例 5)

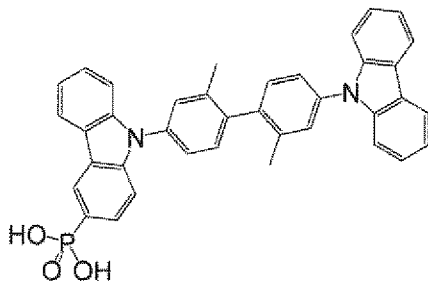
上記 ET-1 で示される化合物を上記 ET-5 で示される化合物に変更し

たこと以外は、前記実施例 1 と同様にして、インクを調製した。

[0141] (比較例 1)

上記 E T - 1 で示される化合物を下記で示されるビフェニル誘導体に変更した
こと以外は、前記実施例 1 と同様にして、インクを調製した。

[0142] [化12]



[0143] 3. 発光効率の評価

洗浄した I T O 基板に U V / O₃ を照射し、スピコートによりポリ (3, 4 - エチレンジオキシチオフェン) - ポリ (スチレンスルホン酸) (P E D O T - P S S) を 4 5 n m 成膜し、大気中で 1 8 0 ° C、1 5 分間加熱し、正孔注入層を形成した。次いで、T F B の 0. 6 重量%キシレン溶液を、正孔注入層上にスピコートにより 2 0 n m 成膜し、窒素雰囲気下にて 2 0 0 ° C で 3 0 分間乾燥させることで、正孔輸送層を形成した。次に、前記粒子および電荷輸送材料を含有するインクを、正孔輸送層上にスピコートにより 3 0 n m 成膜し、窒素雰囲気下にて 1 1 0 ° C で 1 5 分間乾燥させることで、発光層を形成した。

[0144] 次に、発光層まで形成された I T O 基板を真空蒸着機に搬送し、4 0 n m の電子輸送層と、0. 5 n m の電子注入層と、1 0 0 n m の陰極とを蒸着により順次形成した。

なお、電子輸送層は、T P B I を、電子注入層は、フッ化リチウムを、陰極は、アルミニウムをそれぞれ用いて形成した。

さらに、陰極まで形成された I T O 基板をグローブボックスに搬送し、エポキシ樹脂を塗布した封止ガラスを I T O 基板に貼りあわせた。これにより、発光素子を作製した。

[0145] 得られた発光素子に対して、 10 mA/cm^2 の電流を印加して発光させた際の輝度を輝度計（（株）トプコン BM-9）にて測定した。比較例1で得られた発光素子の輝度を100%とし、各実施例で得られた発光素子の輝度を相対値として求めた。

この評価結果を表1に示す。

[0146] [表1]

表 1

	電荷輸送材料	発光効率(%)
実施例 1	ET-1	210
実施例 2	ET-2	230
実施例 3	ET-3	246
実施例 4	ET-4	197
実施例 5	ET-5	186
比較例 1	ビフェニル誘導体	100

[0147] 表1に示すように、各実施例で得られた発光素子は、発光効率に優れていた。また、カルバゾール構造を有する電荷輸送材料を含有するインクを用いて形成された発光層を備える発光素子は、発光効率が向上する傾向にあった。

これに対して、比較例1で得られた発光素子は、発光効率に劣る結果であった。

産業上の利用可能性

[0148] 本発明は、発光性を有する半導体ナノ結晶と、該半導体ナノ結晶を分散する分散媒と、特定一般式で示される電荷輸送材料とを含有することを特徴とするインクであるので、発光効率の高い発光層を形成し得るインク、および発光効率の高い発光素子を提供することができる。

符号の説明

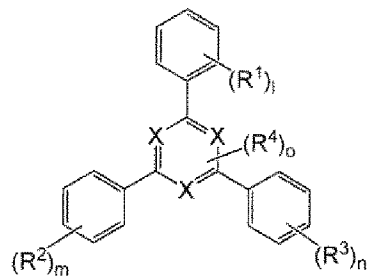
[0149] 1 発光素子
2 陽極

- 3 陰極
- 4 正孔注入層
- 5 正孔輸送層
- 6 発光層
- 7 電子輸送層
- 8 電子注入層

請求の範囲

[請求項1] 発光性を有する半導体ナノ結晶と、
 該半導体ナノ結晶を分散する分散媒と、
 下記一般式で示される電荷輸送材料とを含有することを特徴とする
 インク。

[化1]



[式中、Xは、窒素原子またはC R⁵を表し、R¹～R⁵は、それぞれ独立して水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、ヘテロアリール基、アリールオキシ基、ヘテロアリールオキシ基のうちの少なくとも1つを含む基を表し、R¹～R³は、それぞれ独立して、それが結合するベンゼン環とともに環構造を形成してもよく、i、mおよびnは、それぞれ独立して0～5の整数を表し、oは、0～3の整数を表す。]

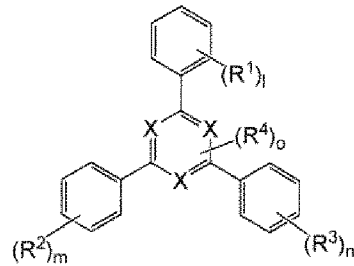
[請求項2] R¹～R³のうちの少なくとも1つは、カルバゾール構造を含むか、またはそれが結合するベンゼン環とともにカルバゾール構造を形成している請求項1に記載のインク。

[請求項3] 当該インク中に含まれる前記電荷輸送材料の量は、0.1～50質量%である請求項1または2に記載のインク。

[請求項4] 一対の電極と、
 該一対の電極間に設けられた発光層と、
 該発光層と、前記一対の電極の少なくとも一方の電極との間に設けられた電荷輸送層とを備え、
 前記発光層は、発光性を有する半導体ナノ結晶と、下記一般式で示

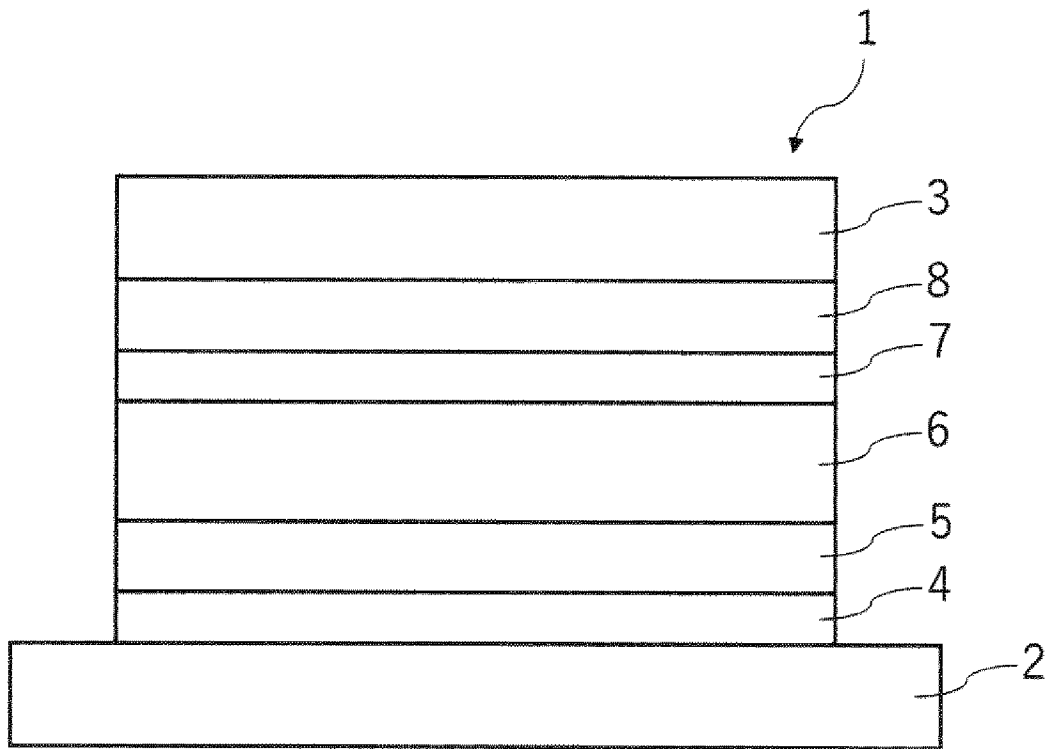
される電荷輸送材料とを含有することを特徴とする発光素子。

[化2]



[式中、Xは、窒素原子またはC R⁵を表し、R¹～R⁵は、それぞれ独立して水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、ヘテロアリール基、アリールオキシ基、ヘテロアリールオキシ基のうちの少なくとも1つを含む基を表し、R¹～R³は、それぞれ独立して、それが結合するベンゼン環とともに環構造を形成してもよく、l、mおよびnは、それぞれ独立して0～5の整数を表し、oは、0～3の整数を表す。]

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/035895

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. C09K11/06 (2006.01) i, H01L51/50 (2006.01) i, H05B33/14 (2006.01) i
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl. C09K11/06, H01L51/50, H05B33/14

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2018
Registered utility model specifications of Japan	1996-2018
Published registered utility model applications of Japan	1994-2018

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2013-531883 A (MERCK PATENT GMBH) 08 August 2013, claims, paragraph [0096], examples, tables 1-2, QD-LED1 & US 2013/0063023 A1, claims, paragraph [0095], examples, tables 1-2, QD-LED1 & WO 2011/147522 A1 & EP 3309236 A1	1-4
X	JP 2013-543628 A (MERCK PATENT GMBH) 05 December 2013, claims, examples, tables 1-2, QD-LEC1 & US 2013/0226268 A1, claims, examples, tables 1-2, QD-LEC1 & WO 2012/013270 A1 & CN 103026525 A & KR 10-2013-0048243 A	1-4



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
07 December 2018 (07.12.2018)

Date of mailing of the international search report
18 December 2018 (18.12.2018)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/035895

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2014-77046 A (KONICA MINOLTA, INC.) 01 May 2014, claims, compounds H-43, H-69, H-134, H-144, H-193, examples (Family: none)	1-4
X	JP 2014-78380 A (KONICA MINOLTA, INC.) 01 May 2014, claims, compounds H-43, H-69, H-134, H-144, H-193, examples (Family: none)	1-4
X	WO 2013/157495 A1 (KONICA MINOLTA, INC.) 24 October 2013, claims, paragraphs [0122]-[0154], compounds H-43, H-69, H-134, H-144, examples (Family: none)	1-4
X	JP 2015-92612 A (KONICA MINOLTA, INC.) 14 May 2015, claims, paragraph [0188], compounds a-25, a-26, examples & JP 2015-128191 A & US 8759826 B2, claims, compounds a-25, a-26, examples & WO 2012/053398 A1	1-4
A	JP 2015-187942 A (JAPAN BROADCASTING CORPORATION) 29 October 2015, claims, examples (Family: none)	1-4

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. C09K11/06(2006.01)i, H01L51/50(2006.01)i, H05B33/14(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. C09K11/06, H01L51/50, H05B33/14

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2018年
日本国実用新案登録公報	1996-2018年
日本国登録実用新案公報	1994-2018年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2013-531883 A（メルク パテント ゲーエムベーハー） 2013.08.08, 特許請求の範囲, 段落[0096], 実施例, 表 1-2, QD-LED1 & US 2013/0063023 A1, 特許請求の範囲, 段落[0095], 実施例, 表 1-2, QD-LED1 & WO 2011/147522 A1 & EP 3309236 A1	1-4
X	JP 2013-543628 A（メルク パテント ゲーエムベーハー） 2013.12.05, 特許請求の範囲, 実施例, 表 1-2, QD-LEC1 & US 2013/0226268 A1, 特許請求の範囲, 実施例, 表 1-2, QD-LEC1 & WO 2012/013270 A1 & CN 103026525 A & KR 10-2013-0048243 A	1-4

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの	「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの	「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）	「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」 同一パテントファミリー文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日

07.12.2018

国際調査報告の発送日

18.12.2018

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（ISA/J P）

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

岩井 好子

20

4160

電話番号 03-3581-1101 内線 3271

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2014-77046 A (コニカミノルタ株式会社) 2014.05.01, 特許請求の範囲, 化合物 H-43, H-69, H-134, H-144, H-193, 実施例 (ファミリーなし)	1-4
X	JP 2014-78380 A (コニカミノルタ株式会社) 2014.05.01, 特許請求の範囲, 化合物 H-43, H-69, H-134, H-144, H-193, 実施例 (ファミリーなし)	1-4
X	WO 2013/157495 A1 (コニカミノルタ株式会社) 2013.10.24, 請求の範囲, 段落[0122]-[0154], 化合物 H-43, H-69, H-134, H-144, 実施例 (ファミリーなし)	1-4
X	JP 2015-92612 A (コニカミノルタ株式会社) 2015.05.14, 特許請求の範囲, 段落[0188], 化合物 a-25, a-26, 実施例 & JP 2015-128191 A & US 8759826 B2, 特許請求の範囲, 化合物 a-25, a-26, 実施例 & WO 2012/053398 A1	1-4
A	JP 2015-187942 A (日本放送協会) 2015.10.29, 特許請求の範囲, 実施例 (ファミリーなし)	1-4